

特 許 協 力 条 約

PCT

REC'D 16 DEC 2004

WIPO

PCT

特許性に関する国際予備報告 (特許協力条約第二章)

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 W1363-00	今後の手続きについては、様式PCT/IPEA/416を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP03/16722	国際出願日 (日.月.年) 25.12.2003	優先日 (日.月.年) 06.01.2003
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C07C27/14, 29/50, 31/12, 45/35, 49/10, C07B61/00		
出願人 (氏名又は名称) 旭化成ケミカルズ株式会社		

1. この報告書は、PCT35条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。
法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

3. この報告には次の附属物件も添付されている。

a ☒ 附属書類は全部で 4 ページである。

☒ 補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面の用紙 (PCT規則70.16及び実施細則第607号参照)

☐ 第I欄4.及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙

b ☐ 電子媒体は全部で (電子媒体の種類、数を示す)。
配列表に関する補充欄に示すように、コンピュータ読み取り可能な形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。(実施細則第802号参照)

4. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- ☒ 第I欄 国際予備審査報告の基礎
- ☐ 第II欄 優先権
- ☐ 第III欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- ☐ 第IV欄 発明の単一性の欠如
- ☒ 第V欄 PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- ☐ 第VI欄 ある種の引用文献
- ☐ 第VII欄 国際出願の不備
- ☐ 第VIII欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 26.02.2004	国際予備審査報告を作成した日 26.11.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 松本 直子	4H 9546
電話番号 03-3581-1101 内線 3443		

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (2004年1月)

第I欄 報告の基礎

1. この国際予備審査報告は、下記に示す場合を除くほか、国際出願の言語を基礎とした。

☐ この報告は、_____ 語による翻訳文を基礎とした。

それは、次の目的で提出された翻訳文の言語である。

- ☐ PCT規則12.3及び23.1(b)にいう国際調査
☐ PCT規則12.4にいう国際公開
☐ PCT規則55.2又は55.3にいう国際予備審査

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書

第 1, 2, 5-23 _____ ページ、出願時に提出されたもの

第 3, 4 _____ ページ*、30.08.2004 付けて国際予備審査機関が受理したもの

第 _____ ページ*、_____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☒ 請求の範囲

第 2, 15 _____ 項、出願時に提出されたもの

第 _____ 項*、PCT19条の規定に基づき補正されたもの

第 1, 3, 5-14 _____ 項*、30.08.2004 付けて国際予備審査機関が受理したもの

第 _____ 項*、_____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 図面

第 _____ ページ/図、出願時に提出されたもの

第 _____ ページ/図*、_____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

第 _____ ページ/図*、_____ 付けて国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☒ 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ

☒ 請求の範囲 第 4 _____ 項

☐ 図面 第 _____ ページ/図

☐ 配列表(具体的に記載すること)

☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) _____

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

☐ 明細書 第 _____ ページ

☐ 請求の範囲 第 _____ 項

☐ 図面 第 _____ ページ/図

☐ 配列表(具体的に記載すること)

☐ 配列表に関連するテーブル(具体的に記載すること) _____

* 4. に該当する場合、その用紙に“superseded”と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-3, 5-15	有 無
	請求の範囲		
進歩性 (IS)	請求の範囲	1-3, 5-15	有 無
	請求の範囲		
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-3, 5-15	有 無
	請求の範囲		

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

・国際調査報告で引用された文献

- 文献1. GB 1324717 A(STAMICARBON N.V.), 1973.07.25 (CLAIMS)
& JP 49-34652 B1 & DE 2055529 A1 & FR 2069267 A1
2. US 3987104 A(STAMICARBON B.V.), 1976.10.19 (CLAIMS)
& JP 49-61112 A & GB 1435784 A & DE 2329212 A1 & FR 2187747 A1
3. GB 1240858 A(STAMICARBON N.V.), 1971.07.28 (CLAIMS)
& JP 47-8046 B1 & DE 1801301 A1 & FR 1586033 A1
4. EP 614872 A1(NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.), 1994.09.14
(CLAIMS, p.4 l.18-36) & JP 6-262081 A & US 5442108 A
5. 触媒学会編、触媒講座第5巻(工学編1)触媒設計、
株式会社講談社サイエンティフィック、1985年12月10日、p.260-269

・請求の範囲1-3, 5-15

請求の範囲1-3, 5-15に記載された、アルケンを気相でモリブデン及び／又はスズの酸化物を含有する酸化物触媒と接触させてアルコール及び／又はケトン製造する方法において、該酸化物触媒を酸素含有ガスの存在下で再生処理し、再度反応器に戻す際に、該反応器に戻る酸化物触媒上の炭素質物質の蓄積量を0.1～10質量%の範囲に制御する点は、国際調査報告で引用された文献又は当該発明に関連があると認められるいずれの文献にも記載されておらず、かつ、当業者にとって自明なものでもない。

ブデン及び／又はスズの酸化物を含有し、(b) 触媒上の炭素質物質の蓄積量が特定の範囲に制御された触媒を用いることが、その目的に適合しうることを見だし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は下記に示された製造方法に関する。

- 5 (1) 水蒸気の存在下、少なくとも一種のアルケンを含有する原料を気相で酸化物触媒と接触させて反応を行うことによって、該アルケンに対応するアルコール及び／又はケトンを製造する方法であって、

該方法は、反応に供した酸化物触媒を反応器から抜き出し、酸素含有ガスの存在下で該酸化物触媒を再生処理し、該再生処理済みの酸化物触媒を再度反応器に

- 10 戻すことを含み、

前記酸化物触媒が、

(a) モリブデン及び／又はスズの酸化物を含有すること、及び

(b) 前記反応器に戻る酸化物触媒上の炭素質物質の蓄積量が 0.1～10 質量%の範囲に制御されていること、

- 15 の要件を満たす、上記アルコール及び／又はケトンの製造方法。

(2) 前記反応によって得られた反応混合物から未反応のアルケン、アルコール及び／又はケトンを回収し、未反応のアルケンは原料の一部としてリサイクルすることを含む、上記(1)項記載の方法。

(3) 前記反応を流動床反応方式で行う、上記(1)又は(2)項に記載の方法。

- 20 (4) 酸素含有ガス存在下での酸化物触媒の再生処理温度が 270～550℃である、上記(3)項記載の方法。

(5) 反応器に戻る酸化物触媒量／反応器に供給するアルケン量(質量比)が、0.5～100の範囲である、上記(3)又は(4)項に記載の方法。

- 25 (6) 酸化物触媒上の炭素質物質の蓄積量を 0.3～5 質量%の範囲に制御する、上記(1)～(5)項のいずれか1項に記載の方法。

(7) 酸化物触媒中のモリブデンとスズの原子比 $X \{ \text{Mo} / (\text{Sn} + \text{Mo}) \}$; こ

ここで、 M_o は該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、 S_n は該酸化物触媒中のスズの原子数である。} が、 0.29 及び 0.51 以外の範囲である、上記 (1) ~ (6) 項のいずれか 1 項に記載の方法。

- (8) 酸化物触媒中のモリブデンとスズの原子比 $X \{M_o / (S_n + M_o)\}$;
5 ここで、 M_o は該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、 S_n は該酸化物触媒中のスズの原子数である。} が、 $0 \leq X < 0.50$ (0.29 を除く) の範囲である、上記 (1) ~ (6) 項のいずれか 1 項に記載の方法。

- (9) 酸化物触媒中のモリブデンとスズの原子比 $X \{M_o / (S_n + M_o)\}$;
10 ここで、 M_o は該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、 S_n は該酸化物触媒中のスズの原子数である。} が、 $0.01 \leq X \leq 0.24$ の範囲である、上記 (1) ~ (6) 項のいずれか 1 項に記載の方法。

(10) 反応器に供給する酸素ガス量 / 反応器に供給するアルケン量 (モル比) が、 $0.0 \sim 0.5$ の範囲である、上記 (1) ~ (9) 項のいずれか 1 項に記載の方法。

- 15 (11) 反応器に供給する水蒸気量 / 反応器に供給するアルケン量 (モル比) が、 $0.05 \sim 10.0$ の範囲である、上記 (1) ~ (10) 項のいずれか 1 項に記載の方法。

(12) 前記反応後の回収水の全部又は一部を再度該反応に使用する、上記 (1) ~ (11) 項のいずれか 1 項に記載の方法。

- 20 (13) アルケンが 1-ブテン及び / 又は 2-ブテンである、上記 (1) ~ (12) 項のいずれか 1 項に記載の方法。

(14) アルケンとして 1-ブテン及び / 又は 2-ブテンを含有する原料が、イソブテン、ブタジエン、tert-ブチルアルコール、メチルtert-ブチルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上を含む、上記 (13) 項

- 25 記載の方法。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の方法に用いられる触媒は、モリブデン及び / 又はスズの酸化物を含有する触媒である。

請 求 の 範 囲

1. (補正後) 水蒸気の存在下、少なくとも一種のアルケンを含有する原料を気相で酸化物触媒と接触させて反応を行うことによって、該アルケンに対応するアルコール及び／又はケトンを製造する方法であって、

該方法は、反応に供した酸化物触媒を反応器から抜き出し、酸素含有ガスの存在下で該酸化物触媒を再生処理し、該再生処理済みの酸化物触媒を再度反応器に戻すことを含み、

前記酸化物触媒が、

- 10 (a) モリブデン及び／又はスズの酸化物を含有すること、及び
(b) 前記反応器に戻る酸化物触媒上の炭素質物質の蓄積量が 0.1～10 質量%の範囲に制御されていること、
の要件を満たす、上記アルコール及び／又はケトンの製造方法。

2. 前記反応によって得られた反応混合物から未反応のアルケン、アルコール及び／又はケトンを回収し、未反応のアルケンは原料の一部としてリサイクルすることを含み、請求項 1 記載の方法。

3. (補正後) 前記反応を流動床反応方法で行う、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

4. (削除)

- 20 5. (補正後) 酸素含有ガス存在下での酸化物触媒の再生処理温度が 270～550℃である、請求項 3 記載の方法。

6. (補正後) 反応器に戻る酸化物触媒量／反応器に供給するアルケン量(質量比)が、0.5～100の範囲である、請求項 3 又は 5 に記載の方法。

7. (補正後) 酸化物触媒上の炭素質物質の蓄積量を 0.3～5 質量%の範囲に制御する、請求項 1～3, 5 及び 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

8. (補正後) 酸化物触媒中のモリブデンとスズの原子比 $X \{ Mo / (S_n + Mo) \}$; ここで、 Mo は該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、 S_n は該酸化物触媒中のスズの原子数である。} が、0.29 及び 0.51 以外の範囲である、請求項 1～3 及び 5～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

9. (補正後) 酸化物触媒中のモリブデンとスズの原子比 $X \{ Mo / (Sn + Mo) \}$; ここで、 Mo は該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、 Sn は該酸化物触媒中のスズの原子数である。} が、 $0 \leq X < 0.50$ (0.29 を除く) の範囲である、請求項 1 ～ 3 及び 5 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。
- 5 10. (補正後) 酸化物触媒中のモリブデンとスズの原子比 $X \{ Mo / (Sn + Mo) \}$; ここで、 Mo は該酸化物触媒中のモリブデンの原子数であり、 Sn は該酸化物触媒中のスズの原子数である。} が、 $0.01 \leq X \leq 0.24$ の範囲である、請求項 1 ～ 3 及び 5 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。
- 10 11. (補正後) 反応器に供給する酸素ガス量 / 反応器に供給するアルケン量 (モル比) が、 $0.0 \sim 0.5$ の範囲である、請求項 1 ～ 3 及び 5 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。
12. (補正後) 反応器に供給する水蒸気量 / 反応器に供給するアルケン量 (モル比) が、 $0.05 \sim 10.0$ の範囲である、請求項 1 ～ 3 及び 5 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。
- 15 13. (補正後) 前記反応後の回収水の全部又は一部を再度該反応に使用する、請求項 1 ～ 3 及び 5 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。
14. (補正後) アルケンが 1-ブテン及び / 又は 2-ブテンである、請求項 1 ～ 3 及び 5 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。
- 20 15. アルケンとして 1-ブテン及び / 又は 2-ブテンを含有する原料が、イソブテン、ブタジエン、tert-ブチルアルコール、メチル-tert-ブチルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上を含む、請求項 14 記載の方法。